

**HEAT CONDUCTIVE COMPOSITION, PROCESS FOR PREPARING THE SAME,  
AND HEAT RADIATING SHEET**

**Patent number:** JP2002167511  
**Publication date:** 2002-06-11  
**Inventor:** IZAWA SOICHIRO; MAKINO HIROSHI  
**Applicant:** INOUE MTP KK; INOAC ELASTOMER KK  
**Classification:**  
- international: **B32B25/20; C08K9/06; C08L83/04; C09K5/08;  
H01L23/373; B32B25/00; C08K9/00; C08L83/00;  
C09K5/00; H01L23/34; (IPC1-7): C08L83/04;  
B32B25/20; C08K9/06; C09K5/08; H01L23/373**  
- european:  
**Application number:** JP20000365521 20001130  
**Priority number(s):** JP20000365521 20001130

**Report a data error here**

**Abstract of JP2002167511**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a heat conductive composition which has a heat conductive filler filled therein in a high density and exhibits a high heat conductivity, and in addition, a high electrical insulating property, and to prepare a heat radiating sheet using this composition, and also to provide such a process for preparing the heat conductive composition as having a few preparing steps and an excellent preparing efficiency. **SOLUTION:** The heat conductive sheet is obtained in a process comprising the steps: adding and mixing the powder of a heat conductive filler into a silicone varnish which has a trifunctional siloxane unit and is capable of exhibiting a three dimensional structure after the cure, and curing it; then pulverizing the cured substance obtained; mixing the pulverized product into and kneading with a silicone rubber as the raw material to thereby give a kneadate; sandwiching the kneadate with resin films; calendaring it with a calender roll; and passing it through a heating oven (the oven inside temperature is 100 deg.C or higher) to thereby set it.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-167511

(P2002-167511A)

(43)公開日 平成14年6月11日(2002.6.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	4 F 1 0 0
B 3 2 B 25/20		B 3 2 B 25/20	4 J 0 0 2
C 0 8 K 9/06		C 0 8 K 9/06	5 F 0 3 6
C 0 9 K 5/08		C 0 9 K 5/00	D
H 0 1 L 23/373		H 0 1 L 23/36	M
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)			

(21)出願番号 特願2000-365521(P2000-365521)

(22)出願日 平成12年11月30日(2000.11.30)

(71)出願人 000119232  
株式会社イノアックコーポレーション  
愛知県名古屋市中村区名駅南2丁目13番4号  
(71)出願人 596004761  
イノアックエラストマー株式会社  
岐阜県揖斐郡池田町本郷680番地  
(72)発明者 井澤 宗一郎  
岐阜県揖斐郡池田町本郷680番地 イノア  
ックエラストマー株式会社内  
(74)代理人 100094190  
弁理士 小島 清路

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱伝導性組成物及びその製造方法並びに放熱シート

(57)【要約】

【課題】 熱伝導性充填材が熱伝導性組成物内に高密度に充填され、高い熱伝導性を発揮し、更に加えて高い電気絶縁性をも発揮する熱伝導性組成物及びこれを用いた放熱シートを提供し、更に、製造において工程数が少なく製造効率に優れた熱伝導性組成物の製造方法を提供する。

【解決手段】 熱導電性充填材粉末中に、三官能シロキサン単位を含有し、硬化後に三次元構造を呈することができるシリコンワニスを添加・混合し、硬化させる。その後、得られた硬化物を破碎してシリコンゴム原料中に混合し、混練して混練物を得、この混練物を樹脂フィルムで挟んでカレンダーロールにより圧延し、加熱炉(炉内温度100℃以上)を通過させて固化させて放熱シートを得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 三官能シロキサン単位を含有して三次元構造を呈するオルガノポリシロキサンにより被覆された熱伝導性充填材がシリコンゴム中に含有されてなることを特徴とする熱伝導性組成物。

【請求項2】 上記シリコンゴムを100質量部とした場合に、上記オルガノポリシロキサンは0.1～20質量部、熱伝導性充填材は50～2400質量部である請求項1記載の熱伝導性組成物。

【請求項3】 上記オルガノポリシロキサンは、二官能シロキサン単位数 ( $N_o$ ) と、三官能シロキサン単位数 ( $N_r$ ) との合計に対する、該三官能シロキサン単位数の比  $\{N_r / (N_r + N_o)\}$  が0.5～1である請求項1記載の熱伝導性組成物。

【請求項4】 熱伝導性充填材と三官能シロキサン単位を含有するシリコンワニスとを混合した後硬化させて粒子状硬化物を得、次いで、該粒子状硬化物をシリコンゴム原料に加えて固化させることを特徴とする熱伝導性組成物の製造方法。

【請求項5】 上記シリコンワニスは、二官能シロキサン単位数 ( $N_o$ ) と、三官能シロキサン単位数 ( $N_r$ ) との合計に対する、該三官能シロキサン単位数の比  $\{N_r / (N_r + N_o)\}$  が0.5～1である請求項4記載の熱伝導性組成物の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至3のうちのいずれか1項に記載の熱伝導性組成物からなる放熱層を備えることを特徴とする放熱シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱伝導性組成物及びその製造方法並びに放熱シートに関する。更に、詳しくは熱伝導性充填材が熱伝導性組成物内に高密度に充填され、高い熱伝導性を発揮し、更には加えて高い電気絶縁性をも発揮する熱伝導性組成物及びその製造方法並びにこれを用いた放熱シートに関する。本発明の熱伝導性組成物及び放熱シートは各種の放熱材用原料として好適であり、特に、高い電気絶縁性を有するため電子機器内の放熱部材として好適である。また、本発明の熱伝導性組成物の製造方法は工程数が少なく製造効率に優れる。

## 【0002】

【従来の技術】 これまで熱伝導性充填材をシリコンゴム中に含有させることで高熱伝導性を発揮する成形体及び組成物等が特開平9-321191号公報、特開2000-233907号公報等に開示されている。これらはいずれも高い熱伝導性を有する充填材の表面をカップリング処理することでシリコンゴム中での分散性を向上させ、充填材をシリコンゴム中に高密度に充填できる技術である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、カップリング

処理においては、カップリング剤を溶剤に溶解させ、得られた溶液と各種充填材を混合し、その後、乾燥させるという工程を経るゾル・ゲル法と称される方法を用いることが通常である。また、電気電子分野では更に高い熱伝導性及び更に高い絶縁性が両立された材料が求められている。本発明は、上記技術に鑑みてなされたものであり、高い熱導電性を備える熱伝導性組成物及びその製造方法並びに放熱シート、更には高い熱伝導性と高い絶縁性との両方の特性を兼ね備える熱伝導性組成物及びその製造方法並びに放熱シートを提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、特定のオルガノポリシロキサンをバインダとして用いて予め各種充填材を固めることにより、充填材が極めて近い距離に近接しながらも高い電気絶縁性を発揮できる材料が得られることを見出した。更に、この材料をシリコンゴム中に含有させることにより高い熱伝導性を発揮する組成物、更には充填する充填材により高い熱伝導率に加えて高い電気絶縁性を両立する組成物が得られることを見出し本発明を完成させた。

【0005】 請求項1記載の熱伝導性組成物は、ケイ素原子に結合した酸素原子を3つ有する三官能シロキサン単位を含有する三次元構造を呈するオルガノポリシロキサンにより結合された熱伝導性充填材がシリコンゴム中に含有されてなることを特徴とする。

【0006】 上記「三官能シロキサン単位」は、ケイ素原子に直接結合している酸素原子（以下では、ケイ素原子に直接結合している酸素原子の数が1つであるものを「一官能」、2つ結合しているものを「二官能」ともいう）を3つ有し、上記オルガノポリシロキサンを構成する。この三官能シロキサン単位を含有するオルガノポリシロキサンを用いることにより充填材（熱伝導性充填材、絶縁性充填材等の各種充填材）を高密度に近接させることができる。また、充填材のシリコンゴム中におけるなじみを良くし、シリコンゴム中に含有できる充填材量を大きくすることができる。

【0007】 上記「熱伝導性充填材」としては、各種の熱導電性の高い材料を用いることができ、特に限定されない。例えば、ベリリア、マグネシア、アルミナ、チタニア、酸化鉄、酸化亜鉛、ジルコニア、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ホウ素、グラファイト及びマイカ等の非金属粉末や、アルミニウム、鉄、銅、銀及び金等の金属粉末などを用いることができる。これらは1種のみを用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0008】 上記「シリコンゴム」としては特に限定されず種々のものを用いることができる。例えば、GE東芝シリコン株式会社製の品名TSE3070及びTSE3453T等を使用することができる。

【0009】この熱伝導性組成物は、請求項2に示すようにシリコンゴムを100質量部とした場合に、三官能シロキサン単位を含有するオルガノポリシロキサンは0.1~20質量部（より好ましくは0.5~10質量部）とすることができる。また、熱伝導性充填材は50~2400質量部（特に300~2400質量部）とすることができる。上記オルガノポリシロキサンが0.1質量部未満であると、熱導電性充填材を十分に被覆でき難くなる傾向にある。一方、20質量部を超えると熱伝導性が十分に発揮されなくなる傾向にある。また、熱伝導性充填材の含有量が50質量部未満であると、十分な熱伝導性が得られ難くなる傾向にある。一方、2400質量部を超えて含有させることは困難となる傾向にある。

【0010】上記オルガノポリシロキサンは、請求項3に示すように、二官能シロキサン単位数と、三官能シロキサン単位数との合計に対する、該三官能シロキサン単位数の比（以下、単に「官能基比」という）が0.5~1であることが好ましい。尚、一官能シロキサン単位及び四官能シロキサン単位が含有されてもよい。

【0011】請求項4に記載の熱伝導性組成物の製造方法は、熱伝導性充填材と三官能シロキサン単位を含有するシリコンワニスとを混合した後硬化させて粒子状硬化物を得、次いで、該粒子状硬化物をシリコンゴム原料に加えて固化させることを特徴とする。即ち、シリコンワニス（通常、混練に適した性状として供給されている）と熱伝導性充填材とを混合した後、硬化させるだけでよい。ため、カップリング剤を使用してゾル・ゲル法を用いる場合に比べると工程数が少なくすみ、生産効率が高い。

【0012】上記「三官能シロキサン単位」及び上記「シリコンゴム」は前記請求項1に示すと様である。上記「シリコンワニス」は、三官能シロキサン単位を含有する。このシリコンワニスには溶剤が含有されていても含有されていなくてもよい。このシリコンワニスの性状により適宜添加することができる。但し、シリコンワニス100質量部に対して、90質量部を超えて含有させる必要は通常ない。

【0013】このシリコンワニスとしては、例えば、GE東芝シリコン株式会社製の製品名TSR112、YR3270、TSR102、TSR116、TSR117、YR47、TSR108、TSR180、TSR144、TSR125A、YR3224、YR3232、TSR127B、TSR117、YR3187

及びYR3370等を用いることができる。

【0014】また、このシリコンワニスは、請求項5に示すように、二官能シロキサン単位数と、三官能シロキサン単位数との合計に対する、三官能シロキサン単位数の比が0.5~1であることが好ましい。但し、ここでいう三官能シロキサン単位はモノマー及び硬化後のレジン中における構成単位のいずれをも意味する。

【0015】請求項6記載の放熱シートは、請求項1乃至5のうちのいずれかに記載の熱伝導性組成物からなる放熱層を備えることを特徴とする。この放熱シートはその全体が請求項1乃至5のうちのいずれかに記載の熱伝導性組成物から形成されていてもよく、その一部（例えば、一層のみ）が熱伝導性組成物から形成されていてもよい。また、本発明の放熱シートによると、定常法（温度60℃）で測定する体積固有抵抗値は $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ 以上を達することができる。また、熱伝導率は1.5~5.5W/m・k（特に、3~5W/m・k）を達することができる。

【0016】

20 【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。表1及び表2に示す割合となるように、窒化ホウ素粉末、アルミニウム粉末（ミナルコ社製、品名「AL-AT250」）、窒化アルミニウム粉末及びアルミナ粉末（昭和電工社製、品名「アルミナAS-30」）をニーダに投入して混合した。その後、官能基比が約3.0であるシリコンワニス（GE東芝シリコン株式会社製、品名「TSR127B」）を表1及び表2に示す割合となるように投入し、混練し、熱導電性充填材が十分に分散されていることを目視により確認した後、ニーダから取り出した。次いで、平板開放成型型に敷きつめた後、アプリーターで上面を平滑にした後、加熱炉において硬化させた。その後、得られた粒子状硬化物を表1の割合となるようにシリコンゴム原料（GE東芝シリコン株式会社製、品名「TSE3070」）中に混練して分散させた。次いで、PET樹脂製のフィルムにより混練物を上下から挟み、一對のカレンダーロールで圧延し、加熱炉（炉内温度200℃）で加熱炉内通過速度1.0mm/分で通過させながらシート状物である実験例1~5、比較例1及び2を得た。尚、表3に表1及び表2における各値を体積百分率に換算した値を示した。

【0017】

【表1】

表 1

	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4	
シリコンゴム原料 (質量部)	100		100		100		100	
熱伝導性充填材 (質量部)	BN粉末	97.5	BN粉末	62.5	Al <sub>4</sub> N <sub>3</sub> 粉末	68.5	Al <sub>4</sub> N <sub>3</sub> 粉末	92.8
	Al 粉末	150	Al 粉末	300	Al 粉末	210	Al 粉末	570
シリコーンワニス (質量部)	2.5		2.5		1.5		1.5	
体積固有抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$1 \times 10^{15}$		$1 \times 10^{15}$		$1 \times 10^{14}$		$1 \times 10^{14}$	
熱伝導率 (W/m $\cdot$ k)	6.51		6.26		4.17		5.31	

【0018】

\* \* 【表 2】

表 2

	実施例 5		実施例 6		比較例 1		比較例 2	
シリコンゴム原料 (質量部)	100		100		100		100	
熱伝導性充填材 (質量部)	Al 粉末	500	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末	166	BN粉末	97.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末	166
					Al 粉末	150		
シリコーンワニス (質量部)	1.5		2.5		—		—	
体積固有抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$1 \times 10^{15}$		$1 \times 10^{15}$		$1 \times 10^{12}$		$1 \times 10^{14}$	
熱伝導率 (W/m $\cdot$ k)	3.81		2.20		2.17		0.50	

【0019】

【表 3】

表3

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4	
シリコンゴム原料 (体積%)	50.4		42.0		50.06		29.57	
熱伝導性充填材 (体積%)	BN粉末	20.9	BN粉末	11.2	Al <sub>4</sub> N <sub>3</sub> 粉末	11.0	Al <sub>4</sub> N <sub>3</sub> 粉末	8.8
	Al粉末	27.4	Al粉末	45.7	Al粉末	38.2	Al粉末	61.2
シリコンワニス (体積%)	1.3		1.1		0.74		0.43	
	実施例5		実施例6		比較例1		比較例2	
シリコンゴム原料 (体積%)	35.4		69.3		51.0		70	
熱伝導性充填材 (体積%)	Al粉末	64.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末	29.7	BN粉末	21.2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末	30
					Al粉末	27.8		
シリコンワニス (体積%)	0.5		1.0		—		—	

【0020】得られた各シート状物の熱伝導率を定常法(温度60℃)を用いて測定し、表1及び表2に併記した。更に、電気伝導度測定器(KEITHLEY社製、型式「237」)により0.1~100Vの電圧を印加して体積固有抵抗値を測定し、表1及び表2に併記した。

【0021】表1及び表2の結果より、僅かな量の特定のシリコンワニスを用いることにより、多量の粉末をシリコンゴム中に充填できることが分かる。更に、実施例6と比較例2より、同じ熱伝導性充填材1種類のみを用いた場合であっても、シリコンワニスで被覆して\*

\*からシリコンゴム中に充填することにより、ほぼ同じ組成であるにも係わらず体積固有抵抗値は10倍向上し、熱伝導性は4.4倍向上することが分かる。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明の熱伝導性組成物によると高い熱導電性を有する放熱シートを得ることができる。更に、高い熱伝導性と高い絶縁性とが両立された放熱シートを得ることができる。また、本発明の製造方法によると、効率よく上記の熱伝導性組成物を得ることができる。更に、本発明の放熱シートは優れた放熱性と優れた絶縁性を発揮することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 牧野 浩  
愛知県西尾市高河原町中川原1番地 株式  
会社西尾化成内

Fターム(参考) 4F100 AK52A AK52H AN02A AT00B  
BA01 BA02 CA23A DE01A  
EJ08A GB41 JG04 JJ01  
JJ01A YY00A  
4J002 CP031 CP032 DA026 DA076  
DA086 DA096 DE046 DE076  
DE096 DE106 DE116 DE136  
DE146 DJ006 DJ056 DK006  
DM006 FD016 GT00  
5F036 AA01 BA23 BB21 BD21